

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

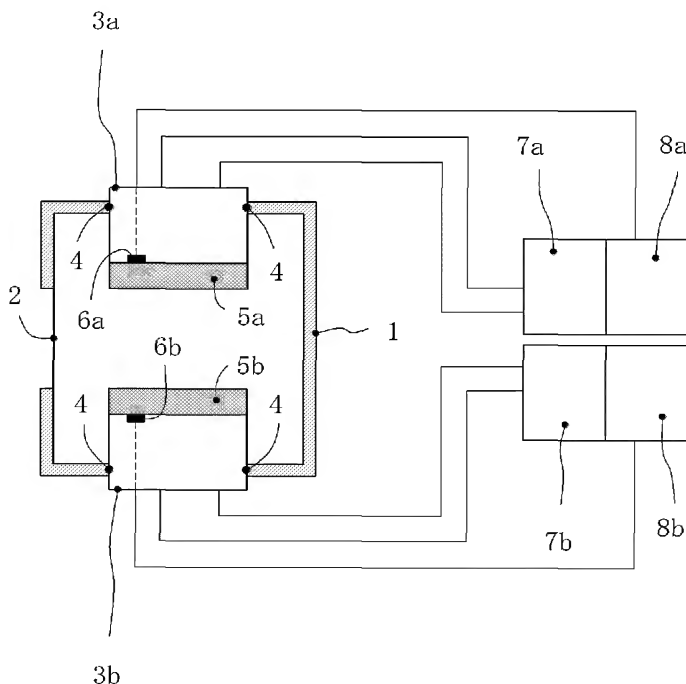
(10) 国際公開番号
WO 2005/101923 A1

- (51) 国際特許分類: H05G 1/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西 義一 (NAKANISHI, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒5200821 滋賀県大津市湖城が丘 3 番地 1 8 号 Shiga (JP). 吉門 進三 (YOSHIKADO, Shinzo) [JP/JP]; 〒6038465 京都府京都市北区鷹峯土天井町 2 3 番地の 1 北山スカイハイツ 1 2 4 Kyoto (JP). 伊藤 嘉昭 (ITO, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄一里塚 1-9 7 Kyoto (JP). 深尾 真司 (FUKAO, Shinji) [JP/JP]; 〒5700065 大阪府守口市滝井元町 1-5-1 0 Osaka (JP). 福島 整 (FUKUSHIMA, Sei) [JP/JP]; 〒6711631 兵庫県揖保郡揖保川町山津屋 2 4 4 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013447
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 15 日 (15.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-098371 2004 年 3 月 30 日 (30.03.2004) JP
特願2004-099069 2004 年 3 月 30 日 (30.03.2004) JP
- (74) 代理人: 武石 靖彦, 外 (TAKEISHI, Yasuhiko et al.); 〒6040835 京都府京都市中京区御池通高倉西入高宮町 2 0 0 番地 千代田生命京都御池ビル 8 階 みのり特許事務所 Kyoto (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECHNOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺栗田町 9 3 番地 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: X-RAY GENERATOR EMPLOYING HEMIMORPHY CRYSTAL AND OZONE GENERATOR EMPLOYING IT

(54) 発明の名称: 異極像結晶体を用いた X 線発生装置およびそれを用いたオゾン発生装置



(57) Abstract: An X-ray generator comprising a vessel (1) in which a low gas pressure atmosphere is maintained, hemimorphy crystal supporting means (3a, 3b) provided in the vessel, at least a pair of hemimorphy crystals (5a, 5b) arranged oppositely at an interval and supported by the hemimorphy crystal supporting means in the vessel, and means (3a, 3b; 6a, 6b-8a, 8b) for elevating/lowering the temperature of the hemimorphy crystal. X-rays are radiated from the vessel as the temperature of the hemimorphy crystal is elevated/lowered.

(57) 要約: 内部に低気体圧雰囲気を維持する容器 1 と、容器の内部に設けられた異極像結晶体支持手段 3 a、3 b と、容器の内部において異極像結晶体支持手段に支持され、互いに間隔をあけて対向配置された少なくとも一対の異極像結晶体 5 a、5 b と、異極像結晶体の温度を昇降させる温度昇降手段 3 a、3 b; 6 a、6 b ~ 8 a、8 b とを備えたことにより、異極像結晶体の温度の昇降に伴って容器から X 線を放射する。

WO 2005/101923 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

異極像結晶体を用いたX線発生装置およびそれを用いたオゾン発生装置

技術分野

[0001] 本発明は、異極像結晶体を用いたX線発生装置およびそれを用いたオゾン発生装置に関するものである。

背景技術

[0002] X線発生源としては、電子銃X線発生装置が従来より一般に知られている。電子銃X線発生装置では、ターゲットに打ち込まれた電子のエネルギーがほとんど熱に変換されてしまい、X線への変換効率は0.1%と極めて低く、この変換効率を上げることがこれまで重要な課題とされてきた。

[0003] そして、この課題を解決し得るものとして、異極像結晶を用いたX線発生源が最近注目されている(例えば、非特許文献1参照)。異極像結晶は、焦電結晶体とも呼ばれ、加熱および冷却を繰り返してその温度を昇降させると、結晶内部の自発分極が増減し、表面吸着電荷がその変化に追従できなくなって、電気的な中和が破られるという特性を有している。代表的な異極像結晶体としては、 LiNbO_3 単結晶があり、この結晶体内では正電荷(Li^+ 、 Nb^{5+})の重心と負電荷(O^{2-})の重心とが一致しないため、定常状態でも分極していて、この電荷量と等量で異符号の電荷が結晶表面に吸着しているために、常時は電氣的に中和されている。

[0004] 図8には、異極像結晶体を用いた従来のX線発生装置の1例の構成を示した。図8を参照して、低気体圧雰囲気中に維持されたパッケージ51内の底面に、台座としてのヒーター／クーラー板52が配置され、この上面に異極像結晶体53が、その正の電気面を支持して置かれ、上向きに露出した負の電気面がパッケージ51上面をなす銅製ターゲット54に対向している。ターゲット54の上面には、X線に対して透明で気密保持が可能なベリリウム窓55が装着されている。パッケージ51にはグラウンド線56が接続されて接地電位に維持され、さらに、ヒーター／クーラー板52への直流電圧印加線57および温度制御信号線58が接続されて室温からの温度の昇降を行う加熱サイ

クルを生ずるようになっている(例えば、非特許文献2参照)。

- [0005] この従来のX線発生装置によれば、主として温度昇降時の負の電気面および正の電気面の電荷の増減による電界の変化により、負の電気面から解放される荷電粒子や、電子がパッケージ内のガス(特にO₂分子)を遊離および励起し、これによって電離した電子をターゲットに衝突させて、X線を励起するものと考えられる。

しかしながら、この構成では、装置から発生するX線の強度は弱く、実用に適したものではなく、しかも、X線は、異極像結晶体の温度の上昇時および下降時に不連続にしか発生しないという問題を生じていた。

- [0006] また、オゾン発生手段としては、酸素を含む気体を紫外線やレーザーで励起する方式、無声放電と呼ばれる高電圧放電による方式などがこれまでに提案されている(特許文献1参照)。

しかしながら、これらの従来のオゾン発生方式は、数十万ボルトの高圧大電力の電源装置を必要とし、これらの方式が適用されたオゾン発生装置は、大きな設置スペースをとり、また消費電力も大きく、食品店やレストラン・ホテル・調理場などで手軽に利用できるものではなかった。

特許文献1:特開平8-33886号公開公報

非特許文献1:科学雑誌“Nature”(1992、vol. 358、P. 278)

非特許文献2:インターネットURL, [www. amptek. com](http://www.amptek.com)ホームページより配信されているAMPTEK INCの商品カタログ「AMPTEK X-RAY GENERATOR WITH PYROELECTRIC CRYSTAL COOL-X」

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] したがって、本発明の課題は、従来のものより強度の強いX線を発生させることができ、また、X線を連続的に発生させることができる、異極像結晶体を用いたX線発生装置を提供することにある。

また、本発明の課題は、X線管球や高圧電源を一切使用せず、異極像結晶体の加熱・冷却の繰り返しによって発生する面状発散X線を連続的かつ効果的に利用した、小型で簡便なオゾン発生装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するため、第1発明は、内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、前記容器の内部に設けられた異極像結晶体支持手段と、前記容器の内部において前記異極像結晶体支持手段に支持され、互いに間隔をあけて対向配置された少なくとも一対の異極像結晶体と、前記異極像結晶体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備えたことにより、前記異極像結晶体の温度の昇降に伴って前記容器からX線を放射するものであることを特徴とするX線発生装置を構成したものである。
- [0009] 第1発明の構成において、好ましくは、前記容器の壁はX線を透過させない材料から形成され、前記容器の壁には少なくとも1つのX線透過窓が備えられている。
- また好ましくは、前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正負の異なる電気面が互いに向き合うように配置され、前記温度昇降手段は、前記少なくとも一対の異極像結晶体の温度の昇降を互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じさせるようになっている。
- また好ましくは、前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正負の異なる電気面が互いに向き合うように配置され、前記少なくとも一対の異極像結晶体の間には、金属ターゲットが配置され、前記容器の内部に設けられたターゲット支持手段に支持されている。
- [0010] また好ましくは、前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置され、前記温度昇降手段は、前記少なくとも一対の異極像結晶体の温度の昇降を互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じさせるようになっている。
- また好ましくは、前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置され、前記温度昇降手段は、前記少なくとも一対の異極像結晶体の温度の昇降を互いに逆の温度勾配でかつ同じ周期で生じさせるようになっている。
- [0011] 上記課題を解決するため、また、第2発明は、内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、前記容器の内部に設けられた異極像結晶体支持手段と、前記容器の内部において前記異極像結晶体支持手段に支持され、互いに間隔をあけて対向配置さ

れた一対の異極像結晶体と、を備え、前記一対の異極像結晶体は、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置され、さらに、前記容器の内部において、前記一対の異極像結晶体の間の間隙の周囲を取り囲むように配置され、前記容器の内部に設けられたターゲット支持手段に支持された金属ターゲットと、前記異極像結晶体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備えたことにより、前記異極像結晶体の温度の昇降に伴って前記容器からX線を放射するものであることを特徴とするX線発生装置を構成したものである。

[0012] 第2発明の構成において、好ましくは、前記容器の壁はX線を透過させない材料から形成され、前記容器の壁には少なくとも1つのX線透過窓が備えられている。

また、第1および第2発明の構成において、好ましくは、前記温度昇降手段は、前記少なくとも一対の異極像結晶体のそれぞれの温度を測定する温度センサーと、前記異極像結晶体の加熱および冷却を繰り返し行うことができる加熱・冷却手段と、前記温度センサーからの温度検出信号に基づき、前記加熱・冷却手段の動作を制御する制御手段と、を有している。

[0013] 上記課題を解決するため、また、第3発明は、内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、前記容器の内部に設けられた異極像結晶支持手段と、前記容器の内部において前記異極像結晶支持手段に支持され、互いに間隔をあけて対向配置された一対の異極像結晶集合体と、前記異極像結晶集合体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備え、前記一対の異極像結晶集合体は、それぞれ、ベース上に多数個の異極像結晶体が凹面をなすように配列、固着されたものからなり、一方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶体が正の電気面を表面側に向けて配置され、他方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶体が負の電気面を表面側に向けて配置され、前記一対の異極像結晶集合体は、前記凹面をなす表面が互いに向き合うように配置されており、さらに、前記一対の異極像結晶集合体の間には、金属ターゲットが配置され、前記容器の内部に設けられたターゲット支持手段に支持されていることを特徴とするX線発生装置を構成したものである。

[0014] 第3発明の構成において、好ましくは、前記容器の壁はX線を透過させない材料か

ら形成され、前記容器の壁には、同一平面上に位置する少なくとも1つの細長いスリット状のX線透過窓が備えられており、前記ベースは半円筒形状を有し、前記多数個の異極像結晶は前記ベースの凹面上に配列固着され、前記一对の異極像結晶集合体は、その軸方向の間隙が前記少なくとも1つのスリット状のX線透過窓に整合するように前記容器の内部に対向配置されている。

[0015] 上記課題を解決するため、また、第4発明は、X線を透過させない材料から形成され、内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、前記容器の内部に設けられた異極像結晶支持手段と、誘電体を介して互いに接合された状態で対向配置され、かつ、前記容器の内部において前記異極像結晶支持手段に支持された一对の異極像結晶集合体と、前記異極像結晶集合体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備え、前記一对の異極像結晶集合体は、それぞれ、半球殻形状のベースの凹面上に多数個の異極像結晶が固着されたものからなり、一方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶が正の電気面を表面側に向けて配置され、他方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶が負の電気面を表面側に向けて配置され、前記一对の異極像結晶集合体は、リング状の誘電体を介して互いに接合されて球殻を形成し、前記球殻の内部には、その中心を含む位置に金属ターゲットが配置されて、前記異極像結晶集合体に備えられたターゲット支持手段に支持されており、前記一对の異極像結晶集合体の少なくとも一方には、少なくとも1つの半径方向にのびる貫通孔が形成され、前記容器の壁には、前記貫通孔に整合するX線透過窓が形成されていることを特徴とするX線発生装置を構成したものである。

[0016] 上記課題を解決するため、第5発明は、低気体圧力密封管体内に、異極像結晶とこの結晶を繰り返し加熱、冷却する温度昇降手段とを配置し、前記管体の外側または内側にオゾン生成用原料ガス容器を隣接して併設し、前記異極像結晶から発生する軟X線をX線透過窓を介して前記原料ガス容器に照射するように構成したことを特徴とするオゾン発生装置を構成したものである。

[0017] 第5発明の構成において、好ましくは、低気体圧力密封管体内にX線ターゲットが設けられ、異極像結晶から発生する軟X線および荷電粒子線がこのX線ターゲット

に投射され、それによってターゲットから発生する2次X線がオゾン生成用原料ガス容器に照射される。

また好ましくは、異極像結晶体の周りにホローカソードが設けられる。あるいは、低気体圧力密封管体内に、少なくとも2個の異極像結晶体が空間を隔てて対向配置され、各結晶体に温度昇降手段が設けられるとともに、各結晶体の対向空間の側方に環状のオゾン化室が設けられ、それぞれの結晶体が同相または逆相的にサイクル的に熱励起される。

また、第5発明の構成において、好ましくは、異極像結晶体が円弧面に沿って複数個配置され、前記円弧の中心部にオゾン化室が設けられる。

[0018] 上記課題を解決するため、第6発明は、低気体圧力密封管体内に異極像結晶体を配置し、この結晶体を所定の時間サイクルをもって繰り返し熱励起することによって、結晶体から連続的に軟X線を発生させ、このX線をオゾン生成用原料ガスに照射してオゾンを生成することを特徴とするオゾン発生方法を構成したものである。

[0019] 第6発明の構成において、好ましくは、密封した低気体圧力管体内に配置された異極像結晶体が、熱励起され、それによって誘起される強電界によって、この結晶体から発生する荷電粒子及びX線がX線ターゲットに投射され、このターゲットから励起される2次X線がオゾン生成用原料ガスに照射されてオゾンが生成される。

また好ましくは、異極像結晶体が複数個対向して配置され、各結晶体の熱励起サイクルが同相または逆相的に制御される。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の1実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。

[図2]本発明の別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。

[図3]本発明のさらに別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の主要部を示した斜視図である。

[図4]本発明のさらに別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。

[図5]本発明のさらに別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。

[図6]図1のX線発生装置のX線の発生過程を説明する図である。

[図7]図2のX線発生装置のX線の発生過程を説明する図である。

[図8]異極像結晶体を用いた従来のX線発生装置の断面略図である。

[図9]本発明のオゾン発生方法および装置の基本概念を説明する図で、オゾン化室に対して2個の熱励起X線発生源を対向設置した例である。

[図10]異極像結晶の熱励起によるX線および荷電粒子線をX線ターゲットおよびホローカソードに照射し、これから発生する2次X線によってオゾンを発生させる例を示す例である。

[図11]低圧密封筐体内に2個の異極像結晶体を対向配置し、双方からの熱励起X線を相乗的にオゾン生成に寄与させるようにしたオゾン発生装置の断面図である。

[図12]図11のオゾン発生装置の動作原理説明用斜視図である。

[図13]複数の異極像結晶板を円弧面に沿って配置したオゾン発生装置の例を示す動作説明図である。

[図14]異極像結晶体を熱サイクル励起と電歪サイクル励起を併用または切替えるに使用できるようにした実施例の原理説明図である。

符号の説明

- [0021] 1 容器
2 X線透過窓
3a、3b ペルチェ素子
4 Oリング
5a、5b 異極像結晶体
6a、6b 温度センサー
7a、7b 電源部
8a、8b 制御部
71 真空(低気体圧力)筐体
72 異極像結晶

- 73 温度昇降ステージ
- 74 活性層
- 75 熱サイクル励起用制御部
- 76 オゾン生成用原料ガス容器(オゾン発生部)
- 77 X線ターゲット
- 78 ホローカソード管
- 79 ペルチェ電流制御回路
- 80 電歪用電位を印加するための電極膜
- 81 電歪サイクル励起用制御部

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、添付図面を参照して本発明の好ましい実施例について説明する。図1は、本発明の1実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。図1を参照して、本発明のX線発生装置は、内部に低気体圧雰囲気(3〜6Pa)を維持する容器1を備えている。この実施例では、容器1は、X線を透過させない材料(例えば金属)から形成された、両端開口が閉じられた円筒形状を有しており、容器1の壁、例えば周壁には、例えばBeまたはX線透過性プラスチックから形成された少なくとも1つのX線透過窓2が備えられている。

[0023] また、容器1の上壁および底壁には、ペルチェ素子3a、3bが、Oリング等のシール部材4を介して気密状態で接合されている。ペルチェ素子3a、3bは、この実施例では、異極像結晶体の加熱および冷却を繰り返し行う加熱・冷却手段として機能するだけでなく、異極像結晶体支持手段としても機能する。そして、ペルチェ素子3a、3bにおける容器1の内部側に位置する基板上に、異極像結晶体5a、5bが接合、支持され、これら一対の異極像結晶体5a、5bは、容器1の内部において、互いに間隔をあけて対向配置される。なお、この実施例では、一対の異極像結晶体5a、5bはそれぞれ同一の円盤形状を有しており、また、ペルチェ素子3a、3bもまた、対応する円柱形状を有している。

[0024] 本発明においては、例えば、 LiNbO_3 や LiTaO_3 等の公知の異極像結晶体がすべて使用可能である。また、異極像結晶体のサイズは、特に限定はされないが、この実

施例では、直径約10mm、厚さ約1〜10mmを有し、一対の異極像結晶体は、20mm以下の間隔をあけて対向配置される。

[0025] 一対の異極像結晶体5a、5bには、それぞれ、適当な位置に、温度を測定する温度センサー6a、6bが取付けられている。さらに、容器1の外部には、ペルチェ素子3a、3bに電力を供給する、例えば電池からなる電源部7a、7bと、温度センサー6a、6bからの温度検出信号に基づき、電源部7a、7bによる電力供給を制御することによって、ペルチェ素子3a、3bの動作を制御する制御部8a、8bが配置されている。

[0026] そして、これらペルチェ素子3a、3b、温度センサー6a、6b、電源部7a、7bおよび制御部8a、8bから、異極像結晶体5a、5bの温度を昇降させる温度昇降手段が構成される。温度昇降手段3a、3b; 5a、5b〜8a、8bは、異極像結晶体5a、5bの温度を、それぞれ独立に、種々の温度勾配で、種々の周期であるいは非周期的に昇降させることができるようになっている。この場合、各温度昇降過程毎に、温度の上昇時間と下降時間は同じであることが好ましく、また、室温と、当該異極像結晶体のキューリー点以下の適当な高温度との間で温度の昇降が繰り返されることが好ましい。

[0027] この構成において、一対の異極像結晶体5a、5bの配置方法としては、正負の異なる電気面が互いに向き合うような配置、および正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うような配置のいずれかを選択することができる。

そして、一対の異極像結晶体5a、5bが、正負の異なる電気面が互いに向き合うように配置される場合には、温度昇降手段3a、3b; 5a、5b〜8a、8bは、一対の異極像結晶体5a、5bの温度の昇降を、互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じさせるようになっていることが好ましい。

また、一対の異極像結晶体5a、5bが、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置される場合には、温度昇降手段3a、3b; 5a、5b〜8a、8bは、一対の異極像結晶体5a、5bの温度の昇降を、互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じさせるか、あるいは、互いに逆の温度勾配でかつ同じ周期で生じさせるようになっていることが好ましい。

[0028] 図6は、一対の異極像結晶体が、正負の異なる電気面が互いに向き合うように配置され、その温度の昇降が互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じる構成における

、X線の発生過程を図説したものである。図6において、一对の異極像結晶体は、上側の異極像結晶体が負の電気面を下側の異極像結晶体に向け、下側の異極像結晶体が正の電気面を上側の異極像結晶体に向けるように対向配置されている。

[0029] まず最初、図6(A)を参照して、一对の異極像結晶体の温度が同じ温度勾配で上昇せしめられると、下側の異極像結晶体における上側の異極像結晶体に対向する面に発生する正の電荷の表面電荷密度が減少し、当該結晶体の表面に吸着していた負の電荷量よりも減少し、表面は実質的に負に帯電する。一方、上側の異極像結晶体の下側の異極像結晶体に対向する面に発生する負の電荷の表面電荷密度が減少し、当該結晶体の表面に吸着していた正の電荷量よりも減少し、表面は実質的に正に帯電する。

[0030] その結果、一对の異極像結晶体間の空間には上側の結晶体から下側の結晶体に向かって高電界が発生する。このとき、一对の異極像結晶体間の空間には低気体圧力の気体(例えば酸素)が存在するが、この高電界により、一部の気体が電離され、正電荷を有するイオンと電子が発生してプラズマが形成される。また、一对の異極像結晶体間に、高電界によって放電が発生することもあり、これがさらなる気体の電離を促進する。

[0031] このようにして発生した電子およびイオンが、一对の異極像結晶体間に発生した高電界により、それぞれ電界に対して逆の向きおよび同じ向きに加速される。その結果、X線発生に大きな寄与をすると考えられる電子は、上側の異極像結晶体の表面に衝突し、制動輻射機構により、上側の異極像結晶体から、当該結晶体を構成する全元素固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線が発生する。

[0032] 次に、図6(B)を参照して、一对の異極像結晶体の温度が同じ温度勾配で下降せしめられると、下側の異極像結晶体における上側の異極像結晶体に対向する面に発生する正の電荷の表面電荷密度が増加し、当該結晶体の表面に吸着していた負の電荷量よりも増加し、表面は実質的に正に帯電する。一方、上側の異極像結晶体における下側の異極像結晶体に対向する面に発生する負の電荷の表面電荷密度が増加し、当該結晶体の表面に吸着していた正の電荷量よりも増加し、表面は実質的に負に帯電する。

[0033] その結果、一对の異極像結晶体間の空間には下側の結晶体から上側の結晶体に向かって高電界が発生する。そして、X線発生に大きな寄与をされると考えられる電子は、下側の異極像結晶体の表面に衝突し、制動輻射機構により、下側の異極像結晶体から、当該結晶体を構成する全元素固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線が発生する。

[0034] こうして、一对の異極像結晶体が共にその温度を上昇せしめられる時には、上側の異極像結晶体(負の電気面から、一方、下降せしめられる時には、下側の異極像結晶体から、それぞれ同じスペクトルのX線が放射される。すなわち、この構成においては、一对の異極像結晶体の温度の昇降が互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で繰り返されることにより、X線が、上側および下側の異極像結晶体から交互に間断なく放射される。

[0035] このように、本発明によるX線発生装置においては、対向配置された一对の異極像結晶体の温度の昇降が繰り返されることによってX線が発生し、容器1に備えられたX線透過窓2を通して外部に放射される。この場合、容器1の全体をX線透過性を有する材料から形成すれば、X線は容器1から 2π 方向に放射される。

なお、この実施例では、容器内に異極像結晶体が一对だけ対向配置されるが、異極像結晶体の複数の対を、それぞれ、容器内において対向配置するようにしてもよく、この場合には、より強度の高いX線が連続的に得られる。

また、この実施例では、異極像結晶体の加熱・冷却手段としてペルチェ素子が使用されているが、本発明の構成はこれに限定されるものではなく、発熱および吸熱作用を繰り返し生じ得る適当な公知の手段を、異極像結晶体の加熱・冷却手段として使用することができる。この場合、必要に応じて、別途、異極像結晶体を支持するための異極像結晶体支持手段を容器内に設ける必要がある。

[0036] 本発明のX線発生装置によれば、従来のような、高電圧源を使用し、大型で効率の悪い電子銃方式のX線発生装置とは異なり、小型の異極像結晶体を用い、電池レベルの電源を使用することによって、非常にコンパクトな構成において、数10kV/mmという高電界を発生させて、電子銃方式に比べて単位面積当たりのX線強度が格段に大きいX線を連続して発生させることができる。すなわち、本発明のX線発生装置

は、従来のX線発生装置に取って代わり得る十分な実用性を備えている。

さらに、本発明によれば、一対の異極像結晶体を対向配置し、それらを加熱・冷却することによってX線を発生させるようにしたので、従来の異極像結晶体を用いたX線発生装置では強度の小さいX線を不連続にしか発生せしめられなかったのに対し、より強度の大きいX線を連続的に発生せしめることができ、実用性のあるX線発生装置を提供することが可能である。

また、異極像結晶体と加熱・冷却手段との間に、酸化マグネシウム(MgO)や酸化カルシウム(CaO)等の低仕事関数をもつ活性板(活性層)を配置し、異極像結晶体の加熱・冷却の繰り返しによって生じた強電界によって活性板から電子等の荷電粒子を放出させるようにすることで、発生するX線の強度をより増大させることができる。

[0037] 図2は、本発明の別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。この実施例は、一対の異極像結晶体の間に金属ターゲットが配置されている点が、図1の実施例と相違するだけである。したがって、図2において、図1の構成要素と同じ構成については同一番号を付して説明を省略する。

図2を参照して、一対の異極像結晶体5a、5bの間には、平板状の金属ターゲット9が配置され、容器1の内周壁面に突設されたターゲット支持部10に支持されている。

この実施例では、一対の異極像結晶体5a、5bは、正負の異なる電気面が互いに向き合うように配置されていることが好ましい。それによって、異極像結晶体5a、5bの温度が昇降されると、一対の異極像結晶体の間に電気力線が平行に生じ、異極像結晶体から発生する電子、および一対の異極像結晶体間の空間内に存在する気体の電離により発生したイオンおよび電子が、ターゲット9に効果的に衝突する。

[0038] 図7は、この実施例の場合のX線の発生過程を図説したものである。図7において、一対の異極像結晶体は、上側の異極像結晶体は負の電気面をターゲットに向け、下側の異極像結晶体は正の電気面をターゲットに向けるように対向配置されている。

一対の異極像結晶体の温度が同じ温度勾配で上昇せしめられると、下側の異極像結晶体のターゲットに対向する面に発生する正の電荷の表面電荷密度が減少し、同結晶体の表面に吸着していた負の電荷量よりも減少し、表面は実質的に負に帯電する。一方、上側の異極像結晶体のターゲットに対向する面に発生する負の電荷の表

面電荷密度が減少し、同結晶体の表面に吸着していた正の電荷量よりも減少し、表面は実質的に正に帯電する。

[0039] その結果、一对の異極像結晶体間の空間には上側の結晶体から下側の結晶体に向かって高電界が発生する。このとき、一对の異極像結晶体間の空間には低気体圧力の気体(例えば酸素)が存在するが、この高電界により、一部の気体が電離され、正電荷を有するイオンと電子が発生してプラズマが形成される。また、一对の異極像結晶体間に、高電界によって放電が発生することもあり、これがさらなる気体の電離を促進する。

[0040] こうして発生した電子およびイオンが、一对の異極像結晶体間に発生した高電界により、それぞれ電界に対して逆の向きおよび同じ向きに加速される。その結果、X線の発生に大きな寄与をすると考えられる電子については、ターゲットおよび下側の異極像結晶体間に存在する電子はターゲットに衝突し、制動輻射機構により、ターゲットから、当該ターゲットに固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線が発生する。また、上側の異極像結晶体およびターゲット間に存在する電子は上側の異極像結晶体の表面に衝突し、制動輻射機構により、上側の異極像結晶体から、当該結晶体を構成する全元素固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線が発生する。

この場合、ターゲットが1〜5 μ m程度の厚さの箔の場合には、X線は空間のあらゆる方向に放射されるが、ターゲットの厚みが増加すると、X線はターゲットの下部の空間に主に放射される。

[0041] 一对の異極像結晶体の温度が同じ温度勾配で下降せしめられると、下側の異極像結晶体のターゲットに対向する面に発生する正の電荷の表面電荷密度が増加し、同結晶体の表面に吸着していた負の電荷量よりも増加し、表面は実質的に正に帯電する。一方、上側の異極像結晶体のターゲットに対向する面に発生する負の電荷の表面電荷密度が増加し、同結晶体の表面に吸着していた正の電荷量よりも増加し、表面は実質的に負に帯電する。

[0042] その結果、一对の異極像結晶体間の空間には、下側の異極像結晶体から上側の異極像結晶体に向かって高電界が発生する。そして、X線発生に大きな寄与をする

と考えられる電子については、ターゲットおよび下側の異極像結晶体間に存在する電子は、下側の異極像結晶体の表面に衝突し、制動輻射機構により、下側の異極像結晶体から、当該結晶体を構成する全元素固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線が発生する。また、上側の異極像結晶体およびターゲット間に存在する電子は、ターゲットに衝突し、制動輻射機構により、当該ターゲットに固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線が発生する。

この場合、ターゲットが1〜5 μ m程度の厚さの箔の場合には、X線は空間のあらゆる方向に放射されるが、ターゲットの厚みが増加すると、X線はターゲットの上部の空間に主に放射される。

[0043] この実施例によれば、異極像結晶体を構成する元素に固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線だけでなく、ターゲットに固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線を発生させることができる。

[0044] 図3は、本発明のさらに別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の主要部を示した斜視図である。この実施例は、ターゲットの構造および配置が、図2の実施例と相違するだけである。したがって、図3において、図2の構成要素と同じ構成要素には同一番号を付し、さらに、容器、並びに電源部および制御部は省略し、これらの説明を省略する。

図3を参照して、金属ターゲット11は円筒形状を有し、一対の異極像結晶体5a、5bの間の間隙13の周囲を取り囲むように配置され、容器の内周壁面に突設されたターゲット支持部12に支持されている。

[0045] この実施例では、一対の異極像結晶体5a、5bは、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置される。そして、前者の場合には、異極像結晶体5a、5bのそれぞれから出た電気力線は、異極像結晶体5a、5b間の間隙から放射状に無限遠方向に発散し、後者の場合には、電気力線は、前者と逆向きに生じる。その結果、各異極像結晶体5a、5bから発生する電子、および異極像結晶体5a、5b間の空間内に存在する気体の電離により発生したイオンおよび電子が、ターゲット11に効果的に衝突し、それによって、異極像結晶体5a、5bを構成する元素に固有の特性X線および連続スペクトルを構成する白色X線、並びに、ターゲットに固有の特性

X線および連続スペクトルを構成する白色X線が、高い強度で連続的に容器のX線透過窓から放射される。

- [0046] 図4は、本発明のさらに別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。図4を参照して、本発明のX線発生装置は、内部に低気体圧雰囲気(3〜6Pa)を維持する容器20を備えている。この実施例では、容器20は、X線を透過させない材料(例えば金属)から形成された、両端開口が閉じられた円筒形状を有し、容器20の壁、例えば周壁に、例えばBeまたはX線透過性プラスチックから形成された少なくとも1つのX線透過窓21が備えられている。この場合、X線透過窓21は、容器の周壁のほぼ中央において容器の軸に垂直な面上に位置する細長いスリットの形状を有している。
- [0047] また、容器20の上壁内面および底壁内面には、異極像結晶支持部26a、26bが設けられている。そして、容器20の内部には、一対の異極像結晶集合体31a、31bが、異極像結晶支持部26a、26bに支持され、互いに間隔をあけて対向配置されている。
- [0048] 一対の異極像結晶集合体31a、31bは、それぞれ、半円筒状のベース22a、22bの凹面側に、多数個の異極像結晶体23が配列、固着されたものからなり、一方の異極像結晶集合体31aは、それを構成するすべての異極像結晶体23が正の電気面を表面側に向けて配置され、他方の異極像結晶集合体31bは、それを構成するすべての異極像結晶体23が負の電気面を表面側に向けて配置されている。そして、一対の異極像結晶集合体31a、31bは、凹面をなす表面が互いに向き合うように、かつ、一対の異極像結晶集合体31a、31bの間のその軸方向にのびる間隙25とX線透過窓21とが整合するように配置される。
- [0049] 一対の異極像結晶集合体31a、31bの間には、平板状の金属ターゲット27が配置され、一方の異極像結晶集合体31bのベース22bに設けられたターゲット支持部28に支持されている。ターゲット27は、好ましくは、両面がそれぞれ異極像結晶集合体31a、31bに対向するように配置される。
- [0050] それぞれの異極像結晶集合体31a、31bのベース22a、22bの凸面側には、その凹面側に固着された各異極像結晶体23に対応して、ペルチェ素子24が取り付けら

れている。ベース22a、22bは熱伝導性を有していて、ペルチェ素子24の発熱および吸熱作用によって、対応する異極像結晶体23が効率良く加熱および冷却されるようになっている。ペルチェ素子24は、異極像結晶集合体31a、31b毎に、それぞれ、直列接続または並列接続され、容器20の外部に配置された、例えば電池からなる電源部29a、29bから電力供給を受けるようになっている。

[0051] また、図示されないが、各異極像結晶集合体31a、31bには、それを構成する異極像結晶体の温度を検出するための温度センサーが設けられている。さらに、容器20の外部には、温度センサーからの温度検出信号に基づいて、電源部29a、29bからの電力供給を制御することによって、ペルチェ素子24の動作を制御する制御部30a、30bが備えられている。

[0052] これらペルチェ素子24、温度センサー、電源部29a、29bおよび制御部30a、30bから、異極像結晶集合体31a、31bの温度を昇降させる温度昇降手段が構成される。温度昇降手段24;29a、29b;30a、30bは、異極像結晶集合体31a、31bの温度を、それぞれ独立に、種々の温度勾配で、種々の周期であるいは非周期的に昇降させることができるようになっている。この場合、一对の異極像結晶集合体31a、31bの温度の昇降は、互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じることが好ましく、また、各温度昇降過程毎に、温度の上昇時間と下降時間は同じであることが好ましく、さらには、室温と、当該異極像結晶体23のキュリー点以下の適当な高温度との間で温度の昇降が繰り返されることが好ましい。この実施例の場合においても、X線の発生過程は、図2の実施例の場合と同様である。

[0053] この実施例の場合には、多数個の異極像結晶体23を組み合わせる異極像結晶集合体31a、31bとし、さらに、一对の異極像集合体31a、31bを凹面（半円筒面）として対向配置したことにより、単一の異極像結晶体を互いに対向配置した構成の場合より、大量の電子およびイオンを発生させることができ、かつ、より大量の電子をターゲットに衝突させることができる。その結果、より高い強度のX線を、連続的に発生させることができる。しかも、この実施例では、一对の異極像結晶集合体31a、31bの間の空間中に生じたX線が、一对の異極像結晶集合体31a、31bの軸方向にのびる間隙からスリット状のX線透過窓21を通して容器外部に放射されるので、実用に適した

強度のライン状のX線が得られる。

[0054] 図5は、本発明のさらに別の実施例による異極像結晶体を用いたX線発生装置の概略構成を示した図である。図5を参照して、本発明のX線発生装置は、内部に低気体圧雰囲気(3〜6Pa)を維持する容器32を備えている。容器32は、X線を透過させない材料(例えば金属)から形成された、両端開口が閉じられた円筒形状を有し、容器32の周壁の一部に、例えばBeまたはX線透過性プラスチックから形成された円形のX線透過窓33が備えられる。

[0055] 容器32の上壁内面には異極像結晶支持部34が設けられている。そして、容器32の内部には、一対の異極像結晶集合体35a、35bが、異極像結晶支持部34に支持され、対向配置される。一対の異極像結晶集合体35a、35bは、それぞれ、半球面殻形状のベース36a、36bの凹面側に、多数個の異極像結晶体37が配列、固着されたものからなり、一方の異極像結晶集合体35aは、それを構成するすべての異極像結晶体37が正の電気面を表面側に向けて配置され、他方の異極像結晶集合体35bは、それを構成するすべての異極像結晶体37が負の電気面を表面側に向けて配置されている。

また、他方の異極像結晶集合体35bには、半径方向にのびる貫通孔42が形成されている。

一対の異極像結晶集合体35a、35bは、凹面をなす表面が互いに向き合うように配置され、かつ誘電体からなるリング39を介して互いに接合されて、全体として球殻を形成するとともに、貫通孔42が、容器32のX線透過窓33に整合するように配置される。

[0056] 一対の異極像結晶集合体35a、35bの間には、金属ターゲット41が配置され、一方の異極像結晶集合体35aのベース36aに設けられたターゲット支持部40に支持されている。この場合、ターゲット41は、球殻の中心を含む位置に配置されることが好ましい。

[0057] それぞれの異極像結晶集合体35a、35bのベース36a、36bの凸面側には、その凹面側に固着された各異極像結晶体37に対応して、ペルチェ素子38が取り付けられる。ベース36a、36bは熱伝導性を有していて、ペルチェ素子38の発熱および吸

熱作用によって、対応する異極像結晶体37が効率良く加熱および冷却されるようになっている。ペルチェ素子38は、異極像結晶集合体35a、35b毎に、それぞれ、直列接続または並列接続され、容器32の外部に配置された、例えば電池からなる電源部43a、43bから電力供給を受ける。

[0058] また、図示されないが、各異極像結晶集合体35a、35bには、それを構成する異極像結晶体37の温度を検出するための温度センサーが設けられている。さらに、容器32の外部には、温度センサーからの温度検出信号に基づいて、電源部43a、43bからの電力供給を制御することによって、ペルチェ素子38の動作を制御する制御部44a、44bが備えられる。

[0059] これらペルチェ素子38、温度センサー、電源部43a、43bおよび制御部44a、44bから、異極像結晶集合体35a、35bの温度を昇降させる温度昇降手段が構成される。なお、温度昇降手段による異極像結晶集合体の温度昇降動作は、図4の実施例の場合と同様であり、また、X線の発生過程も図4の実施例の場合と同様である。

[0060] この実施例によれば、一对の異極像結晶集合体35a、35bの間に生じる電気力線は、球殻の中心付近でかなり密になるので、ターゲット41から発生する特性X線の強度は図4の実施例の場合よりも強くなる。さらには、球殻内部（一对の異極像結晶集合体35a、35bの内部）に生じたX線は、貫通孔42から円形のX線透過窓33を通して容器32の外部に放射される。こうして、この実施例によれば、実用に適した強度の高い点状のX線が得られる。

[0061] なお、本発明においては、対向配置した異極像結晶体の温度を昇降させることによって、X線を発生させるようにしているが、異極像結晶体に交流電圧を適用して、異極像結晶体を電歪することによって、温度昇降時と同様にX線を発生させることもできる。

[0062] 図9は、本発明のオゾン発生方法及び装置の基本概念を説明する図で、71は3〜6 Pa程度の低気圧域を囲む筐体、72は異極像結晶体でニオブ酸リチウム(LiNbO_3)などの単結晶板で、正の電気面を上（オゾン室に対向する方向）にして設置される。73は結晶板72を所定の周期で加熱・冷却するための温度昇降ステージで、Hは加熱用ヒータ線、Pは冷却水還流パイプを示す。75はこのヒータの通電・遮断、冷却水の

供給・遮断を制御する制御部、76はオゾン化室を構成する容器で、図9の左側から酸素(O_2)を含むガスが導入され、容器76内でオゾン化反応が進行し、右側からオゾン(O_3)を含むガスが放出される。74は結晶板72と温度昇降ステージ73との間に設置された低仕事関数をもつ活性層で、酸化マグネシウム(MgO)または酸化カルシウム(CaO)などが適当である。この活性層74は、温度昇降ステージ73のブロックの上面に銀ペーストなどの接着層を介して導電接着される。

[0063] 温度昇降ステージ73は、ヒータHによって例えば約200℃程度まで昇温され、その後ヒータの通電が遮断され、同時に冷却水がパイプPに還流され、例えば常温程度まで急冷されるという動作が一定のサイクルで繰り返される。この昇温・降温サイクルは、温度制御部75によってプログラム制御される。

[0064] これにより、異極像結晶板72は、活性層74を介して200℃から常温まで昇温・降温を繰り返され、結晶72内の自発分極が進行する結果、結晶の上面及び下面が交互に高電位面となる。これによって結晶のまわりに強電界が発生し、この強電界による励起作用によって結晶の表面からこの結晶を構成する元素に由来する特性X線が発生する。この場合の温度サイクルは、5分ないし10分間隔で加熱・冷却が繰り返される程度の周期が望ましい。本発明者等の実験によれば、 $LiNbO_3$ 結晶の場合、降温過程で結晶構成元素即ちニオブ(Nb)・リチウム(Li)・酸素(O)の特性X線と共に連続的なエネルギーを持つ白色X線が発生する。これらの低エネルギーのX線は結晶表面から図9のXで示すように各方向に放射状に発生し、筐体71内が低気体圧雰囲気であるので、筐体71の上部のX線透過窓71a(例えば、この部分だけベリリウム膜となっている)を通して、オゾン化室76へ到達する。また、結晶72の熱励起に伴う強電界によって活性層74からも電子などの荷電粒子が放出され、この電子が前記電界によって加速され、筐体71内の微量のガス分子と衝突してX線が発生するので、このX線もオゾン化室におけるオゾン化反応に貢献する。

[0065] 更に、結晶周辺に放出された電子は、結晶の温度変化に伴う電位の変化によって結晶自体にも衝突し、これによっても結晶から特性X線が発生する。

このようにして、結晶板に昇温・降温の温度サイクルを与えることによって、その表面、側面または下面から連続的に特性X線、白色X線が発生するので、これをX線透過

窓を通してオゾン化室に照射することにより、連続的にオゾン反応を進行させることができる。なお、オゾン化室76のX線入射面76aは、X線透過性薄膜で構成するか、または室76の構成部材全体をX線透過性のプラスチックで構成してもよい。

[0066] また、このようにして発生したX線は、3〜6KeVの低エネルギーの軟X線であるので、オゾン化室(通常大気圧)でオゾン反応に関与した後、直ちに消滅し、室外まで到達することは殆どない。従って、放射線障害や放射線防護を考える必要はない。

[0067] なお、図9の例は、71、72、73、74で示した、異極像結晶板の周期的な加熱・冷却の繰り返し(熱励起)によるX線発生部を、オゾン化室76の上方に更に1個設置した例を示したもので、オゾン化室に2倍のX線を照射して、オゾン化効率を高めたものである。この場合一方の結晶板72が昇温サイクルにあるとき、他方の結晶板72'は降温サイクルになるように、加熱・冷却サイクル(熱励起サイクル)を逆相的に制御すれば、交互にX線がオゾン生成部に投射されるので、効率的にX線を連続的に発生させることができる。勿論2個の結晶体の熱励起サイクルを同相で制御することも可能であり、この場合は同一タイミングに2倍のX線が間歇的にオゾン生成部に照射される。オゾン化室が更に大きい場合は、このX線発生部を四方、六方に設置すれば、より多量のオゾンを連続的に発生できることは明らかである。この場合活性化層74は、特に設けなくても本発明の目的は達せられる。

[0068] 図10は、オゾン化室76を低気体圧力筐体71内に導入し、異極像結晶板72とオゾン化室76との間に銅(Cu)アルミニウム(Al)マグネシウム(Mg)バナジウム(V)などの金属のX線ターゲット77を設けた例である。結晶板72の周期的な熱励起による面X線発生メカニズムは、図9の場合と略同じであるが、結晶自体から放射されたX線を再度X線ターゲット77に衝撃させるとともに、結晶のまわりに放出された電子(e^-)をもこのターゲット77に衝突させることにより、このターゲット77から、これを構成する元素、例えば、銅などに由来するより高エネルギーの2次特性X線とともに連続的なエネルギーを持つ白色X線X'を発生させ、この高エネルギーの特性X線でオゾン化を行う例である。図10の符号は図9と同様の部材を示す。このようにターゲットを設けることにより、その材質をAl、Tiなど任意に選択変更できるので、オゾン化原料ガスの特性に応じてそのオゾン化に最適な波長範囲のX線をこのターゲットから選択的に発

生させることができ、最適条件でのオゾン化が可能となる。このターゲットは薄膜材料でもよく、また結晶板(接地電位)とターゲット間に電位を印加してもよいが、オゾン化の場合は一般的には電位付与は不要である。

[0069] なお78はグラファイト(絶縁体)などのホローカソード管で、結晶から放出された荷電粒子をこのホローカソード78による電界によって円滑にターゲットに指向誘導し、結晶から発生した電子線、X線による2次X線の発生を助長する。このカソード管は他の絶縁性材料、半導体物質、あるいは金属でもよい。

[0070] 図11、12は、低気体圧力筐体71内に2個の異極像結晶体72、72'を対向的に配置し、各結晶体を周期的に加熱・冷却するためのステージ73、73'をその基面に設けたもので、筐体71の外側の側部に矩形断面の環状オゾン化室76'を筐体を取り囲むように配置した例である。この例では、温度昇降ステージ73、73'はペルチェ効果素子で構成し、その付勢電流を制御回路79によって周期的に正逆方向に切換えることにより、結晶体を繰り返し加熱・冷却するようにする。この場合、対向する結晶体の一方側72が冷却サイクルにあるとき、他方側結晶体72'が加熱サイクルにあるようにペルチェ電流を逆位相的に制御する。即ち結晶体72が冷却過程にあるときはこの結晶体72から特性X線、連続的なエネルギーを持つ白色X線が放射状に発生し、これがX線透過窓76a'を通してオゾン化室76'内に投射され、室内ガスのオゾン化反応に寄与する。またこれによって発生したX線の一部は対向する結晶体72'にも衝突するので、対向結晶体72'からもX線が励起される。このように結晶体72から直接発生したX線も対向結晶体72'からの2次X線も、ともにオゾン化室76'へ投射されるので、オゾン化室へはより多量のX線が投射されることになる。

[0071] 次のサイクルにおいて、結晶体72が昇温過程、72'が降温過程となったときは、結晶体72'から軟X線が放射状に発生し、これがオゾン化室76'に投射され、同時に前述と同様にこのX線が対向する他方の結晶体72にも衝突し、更にこれからも2次X線が放射されるので、これらが合わさってオゾン化が促進される。

[0072] このように一方の結晶体の加熱・冷却サイクルと他方の結晶体の冷却・加熱サイクルを逆位相的に制御すれば、相乗作用により多量のX線を連続的に発生させることができるので、オゾン生成効率は一層向上する。また若し両結晶体の熱励起サイク

ルを同相制御すれば、約2倍のエネルギーの軟X線を間歇的に発生させることができる。なお、図12の斜視図では、温度昇降ステージ73、73'、真空(低気体圧力)筐体71及び制御回路79の図示を省略したが、各結晶体にはペルチェ効果素子からなる温度昇降ステージが付設され、それぞれ制御部79からその加熱・冷却タイミングがコントロールされる。この場合筐体71はドラム缶状に形成されている。

[0073] 図13は、2個の異極像結晶体72b、72b'を点Oを中心とする円弧面に沿って対向配置し、中心付近にオゾン化室76"を設けた例である。各結晶体の熱サイクル励起は、便宜上ヒーター線h、h'で行う例を示した。この場合、各結晶体からの発生X線は折れ線矢印Xで示したように、中心Oの方向に集中指向するので、オゾン化室76"にはより高い密度でX線を投射できる。この場合、オゾン化室には紙面に垂直方向にオゾン原料ガスが導入、排出される。また、パイプ状オゾン化室の管材は、X線透過性のプラスチックまたはアルミなどX線透過性の材料が選ばれる。

[0074] この場合、図では結晶板2個を円弧面に沿って対向配置したが、4個を略90°間隔で円弧面に対向配置してもよく、また更に多数の異極像結晶板を円弧面に沿って配置してもよい。また対向結晶板の一对はニオブ酸リチウム、他の一对はタンタル酸リチウムの単結晶板で構成し、それぞれの結晶板の熱励起サイクルの周期を同相、逆相または異なった位相で加熱、冷却するように制御するなど、オゾン室の容量、原料ガスの組成・流量などに合わせて最適な条件でX線励起できるように工夫してもよい。勿論、結晶板は図11に示したような平行平板状のものでもよく、小さな平板結晶を多数円弧面または球面に沿って配置することにより、発生X線を中心方向に指向させることができる。なおオゾン化室は真空または低気体圧力筐体内に配置され、筐体外から導管を介して原料ガスを連続的に供給し、発生したオゾンガスは排気管を介して滅菌室や消毒室へ供給される。

[0075] 以上の実施例において、X線発生源となる異極像結晶体としては、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、硫酸グリシン(TGS)が実用的であるが、他の異極像結晶体(焦電結晶体)も利用できる。

またその大きさはできるだけ面積の広いものが望ましいが製造コストなどから、直径30〜60mm程度の円板状または角形の結晶板で十分であり、その厚みは熱励起の

際の熱伝播効率の面から薄いものが望ましく1〜5mm程度のものが実用的である。
このようなものであれば比較的簡単に市販で入手できるので汎用性も高くなる。

[0076] 次に本発明の要部となる温度昇降ステージは、通常の熱線ヒータまたはシーズヒータと冷却水または冷媒ガス還流装置を組み合わせた装置が汎用的であるが、ペルチェ素子を利用した加熱冷却装置も有効である。これらによる熱励起サイクルは、例えば結晶板を常温からキューリー点 (LiNbO_3 の場合は 1200°C) 以下の適当な温度例えば 200°C まで約5〜10分で昇温し、ついで同じタイミングで常温程度まで降温し、再び 200°C まで昇温するという動作を繰り返すものが望ましい。ペルチェ素子の場合はその付勢電圧および電流をプログラム制御することによって簡単に上記所定周期の熱サイクルを与えることができる。なお、この上限、下限の温度およびサイクル時間は、結晶板の組成、大きさなどによって最適な条件を選ぶことになる。

[0077] 次にこの結晶板を収容する低気体圧力筐体の真空度は、3〜6Pa程度の低圧で十分であり、これ以上の高真空は必要でない。図9のようにオゾン生成部をX線発生筐体71の外側へ配置する場合は、この筐体の大きさは結晶板の大きさより若干大きい程度でよいので、筐体の大きさは100mm角程度の小型のものでよい。

[0078] また、結晶板自体は接地電位に維持され、対向配置した場合でもこの間に電位を印加することは必要でないので、高電圧設備などは全く必要でない。従って店舗や病院、畜舎、レストラン、ホテルなどでも簡単に設置可能である。もちろん結晶板を熱サイクル励起するためにペルチェ効果素子を使用する場合でも、大型の電源設備は必要でない。

[0079] さらに、オゾン生成用原料ガス容器は、通常は大気圧付近で使用されるのでそれほど強靱な材質でなくてもよいが、X線刺激やオゾン反応に伴って不純分子が発生しないような化学的に安定な材料が望ましい。

[0080] また実施例で説明したように、X線が入射する部分はX線透過性材料とするのが通常であるが、別の態様として容器のX線入射部にX線ターゲットの性質をもたせることも考えられる。この場合は、オゾン容器全体またはX線のあたる部分を薄い銅膜、アルミ膜などで構成してこの部分から内側へでる2次X線をオゾン反応に寄与させることになる。

[0081] 以上、主として異極像結晶体の熱励起による発生X線をオゾン化反応に利用する方式について述べたが、X線励起の手法として異極像結晶を電氣的、機械的に刺激してX線を励起させることも可能である。図14は真空(低気体圧力)管体内に載置した異極像結晶体72の上面(正の電気面)にニオブ、タンタルなどの導電性膜80を貼りつけ、これと結晶の負の電気面(接地側)との間に制御回路81によって、交番電圧を印加し、結晶自体に電歪現象による周期的な歪みを与え、この歪による自発分極によって励起されるX線をオゾン発生に利用するものである。電歪を周期的に付与するための交番電圧の極性反転周期は、60サイクル、その電位は1kV程度で、電流は殆ど流さなくてよい。勿論他の機構・加圧手段などで結晶に周期的歪を付与することも可能である。オゾン生成容器、X線ターゲット、ホローカソード管、電源制御部などは前述の実施例と同じものでよい。

図14の例は、温度昇降ステージ73とこの電歪サイクル励起手段80、81とを併用してより効率的にオゾンを発生させる例で、両者を同時に或いは切り換えて駆動してもよく、また何れか一方だけのX線でオゾンを発生させるようにしてもよい。この場合は一方の手段は省略できる。

[0082] 上述した本発明によるオゾン発生装置の実験機を作成し、試験を行った。その結果、一定濃度のオゾンが生成されることが確認された。

[0083] 以上のように、本発明のオゾン発生方法及び装置は、小形の異極像結晶体を、所定の熱サイクルをもって繰り返し加熱冷却するだけで、連続的な軟X線を面状または三次元方向に発生させ、この面状放射X線をもってオゾン化を行うので、高圧高電位の電源装置などは一切必要なく、家庭や病院、店舗および調理場などで簡単に利用できる外、使用するX線も低エネルギーの軟X線であるので、大気中で直ちに吸収され消滅し、人体その他への放射線障害などの影響も全くない。

また実施例に示したように、小形の異極像結晶を複数個組み合わせて軟X線を集中的にオゾン化室に投射することにより、オゾン化効率を更に向上させることができ、大量のオゾンを連続的に発生させることができる。

[0084] さらに、図10のように異極像結晶体とオゾン化室との間に、銅、アルミニウム、マグネシウム、バナジウムなどの金属対陰極板またはその薄膜からなるX線ターゲットを配

置し、異極像結晶体の熱励起により発生する荷電粒子線およびX線をこのターゲットに照射して得られる2次X線(特性X線)および連続的なエネルギーを持つ白色X線をオゾン化室に投射することにより、オゾン化に最適な特有の波長の特性X線を選択的に発生させ、オゾン反応を効率的に促進させることも可能である。

本発明は、X線(軟X線)を用いてオゾンを発生させるという、従来技術にはこれまで見られなかった独創的なアイデアを提供するものであり、従来のオゾン発生装置の分野に多大の貢献をするものである。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、従来の大型で効率の悪い電子銃方式のX線発生装置とは異なり、小型の異極像結晶体を用い、電池レベルの電源を使用することによって、数10kV/mmという高電界を発生させて、電子銃方式に比べて単位面積当たりのX線強度が格段に高いX線を連続して発生させることができる。したがって、本発明によれば、従来の電子銃方式のX線発生装置に置き換わり得る、コンパクトなX線発生装置を提供し、これをX線顕微鏡、元素分析、結晶解析または非破壊検査、あるいは種々の医療的検査等に適用することができる。

[0086] また、本発明によれば、従来のオゾン発生装置のように交流高電圧電源を用いることなく、小型の異極像結晶体を、所定の熱サイクルで繰り返し加熱、冷却するだけで必要なオゾンを発生させることができる。しかも、使用されるX線は、低エネルギーの軟X線であり、大気中で直ちに吸収され消滅するので、人体その他への放射線障害などの影響も全くない。したがって、本発明によれば、一般の家庭用電源等で作動する小型のオゾン発生装置を提供し、これを飲料水や食品、医療器具その他各種生活用品の滅菌処理および消毒などのほか、病院、学校、動物飼育場および工場などにおける空気浄化、脱臭脱色、除菌、品質管理、並びに種々のオゾンを利用した処理プロセス等に適用することができる。

請求の範囲

- [1] 内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、
前記容器の内部に設けられた異極像結晶体支持手段と、
前記容器の内部において前記異極像結晶体支持手段に支持され、互いに間隔をあけて対向配置された少なくとも一対の異極像結晶体と、
前記異極像結晶体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備えたことにより、前記異極像結晶体の温度の昇降に伴って前記容器からX線を放射するものであることを特徴とするX線発生装置。
- [2] 前記容器の壁はX線を透過させない材料から形成され、前記容器の壁には少なくとも1つのX線透過窓が備えられていることを特徴とする請求項1に記載のX線発生装置。
- [3] 前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正負の異なる電気面が互いに向き合うように配置され、前記温度昇降手段は、前記少なくとも一対の異極像結晶体の温度の昇降を互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じさせることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のX線発生装置。
- [4] 前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正負の異なる電気面が互いに向き合うように配置され、前記少なくとも一対の異極像結晶体の間には、金属ターゲットが配置され、前記容器の内部に設けられたターゲット支持手段に支持されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のX線発生装置。
- [5] 前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置され、前記温度昇降手段は、前記少なくとも一対の異極像結晶体の温度の昇降を互いに同じ温度勾配でかつ同じ周期で生じさせることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のX線発生装置。
- [6] 前記少なくとも一対の異極像結晶体は、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置され、前記温度昇降手段は、前記少なくとも一対の異極像結晶体の温度の昇降を互いに逆の温度勾配でかつ同じ周期で生じさせることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のX線発生装置。
- [7] 内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、

前記容器の内部に設けられた異極像結晶体支持手段と、

前記容器の内部において前記異極像結晶体支持手段に支持され、互いに間隔をあけて対向配置された一対の異極像結晶体と、を備え、前記一対の異極像結晶体は、正の電気面同士または負の電気面同士が互いに向き合うように配置され、さらに、

前記容器の内部において、前記一対の異極像結晶体の間の間隙の周囲を取り囲むように配置され、前記容器の内部に設けられたターゲット支持手段に支持された金属ターゲットと、

前記異極像結晶体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備えたことにより、前記異極像結晶体の温度の昇降に伴って前記容器からX線を放射するものであることを特徴とするX線発生装置。

[8] 前記容器の壁はX線を透過させない材料から形成され、前記容器の壁には少なくとも1つのX線透過窓が備えられていることを特徴とする請求項7に記載のX線発生装置。

[9] 前記温度昇降手段は、

前記少なくとも一対の異極像結晶体のそれぞれの温度を測定する温度センサーと、

前記異極像結晶体の加熱および冷却を繰り返し行うことができる加熱・冷却手段と、

前記温度センサーからの温度検出信号に基づき、前記加熱・冷却手段の動作を制御する制御手段と、を有していることを特徴とする請求項1～請求項8のいずれかに記載のX線発生装置。

[10] 内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、

前記容器の内部に設けられた異極像結晶支持手段と、

前記容器の内部において前記異極像結晶支持手段に支持され、互いに間隔をあけて対向配置された一対の異極像結晶集合体と、

前記異極像結晶集合体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備え、

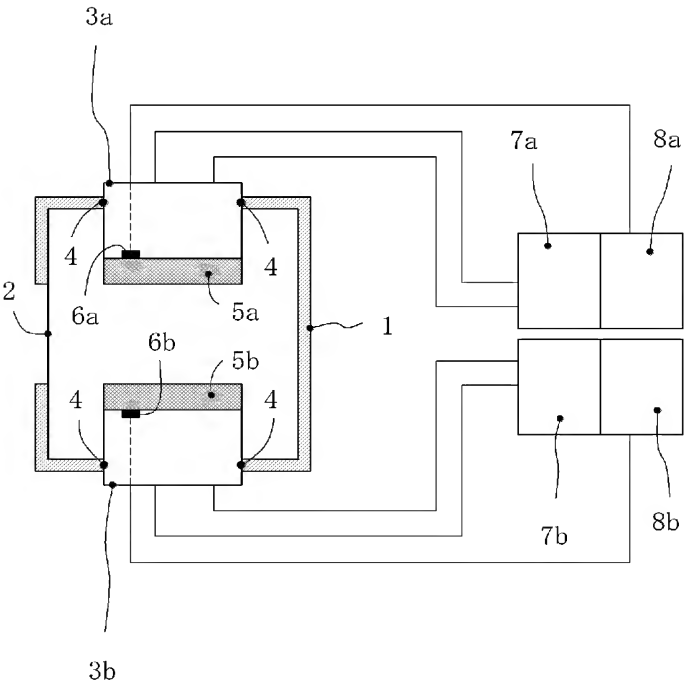
前記一対の異極像結晶集合体は、それぞれ、ベース上に多数個の異極像結晶体

が凹面をなすように配列、固着されたものからなり、一方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶体が正の電気面を表面側に向けて配置され、他方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶体が負の電気面を表面側に向けて配置され、前記一对の異極像結晶集合体は、前記凹面をなす表面が互いに向き合うように配置されており、さらに、前記一对の異極像結晶集合体の間には、金属ターゲットが配置され、前記容器の内部に設けられたターゲット支持手段に支持されていることを特徴とするX線発生装置。

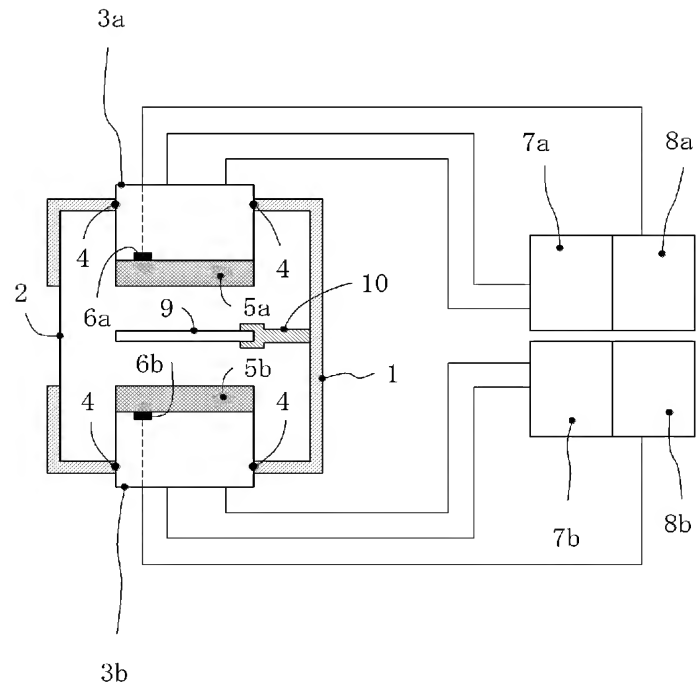
- [11] 前記容器の壁はX線を透過させない材料から形成され、前記容器の壁には、同一平面上に位置する少なくとも1つの細長いスリット状のX線透過窓が備えられており、前記ベースは半円筒形状を有し、前記多数個の異極像結晶体は前記ベースの凹面上に配列固着され、前記一对の異極像結晶集合体は、その軸方向の間隙が前記少なくとも1つのスリット状のX線透過窓に整合するように前記容器の内部に対向配置されていることを特徴とする請求項10に記載のX線発生装置。
- [12] X線を透過させない材料から形成され、内部に低気体圧雰囲気を維持する容器と、
前記容器の内部に設けられた異極像結晶支持手段と、
誘電体を介して互いに接合された状態で対向配置され、かつ、前記容器の内部において前記異極像結晶支持手段に支持された一对の異極像結晶集合体と、
前記異極像結晶集合体の温度を昇降させる温度昇降手段と、を備え、
前記一对の異極像結晶集合体は、それぞれ、半球殻形状のベースの凹面上に多数個の異極像結晶体が固着されたものからなり、一方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶体が正の電気面を表面側に向けて配置され、他方の異極像結晶集合体は、それを構成するすべての異極像結晶体が負の電気面を表面側に向けて配置され、前記一对の異極像結晶集合体は、リング状の誘電体を介して互いに接合されて球殻を形成し、前記球殻の内部には、その中心を含む位置に金属ターゲットが配置されて、前記異極像結晶集合体に備えられたターゲット支持手段に支持されており、前記一对の異極像結晶集合体の少なくとも一方には、少なくとも1つの貫通孔が形成され、前記容器の壁には、前記貫通孔に整合するX線透過窓が形成されていることを特徴とするX線発生装置。

- [13] 低気体圧力密封筐体内に、異極像結晶体とこの結晶体を繰り返し加熱、冷却する温度昇降手段とを配置し、前記筐体の外側または内側にオゾン生成用原料ガス容器を隣接して併設し、前記異極像結晶体から発生する軟X線をX線透過窓を介して前記オゾン生成用原料ガス容器に照射するように構成したことを特徴とするオゾン発生装置。
- [14] 低気体圧力密封筐体内にX線ターゲットを設け、異極像結晶体から発生する軟X線および荷電粒子線をこのX線ターゲットに投射し、これによってターゲットから発生する2次X線を前記オゾン生成用原料ガス容器に照射することを特徴とする請求項13に記載のオゾン発生装置。
- [15] 異極像結晶体の周りにホローカソードを設けたことを特徴とする請求項13または請求項14に記載のオゾン発生装置。
- [16] 低気体圧力密封筐体内に、少なくとも2個の異極像結晶体を空間を隔てて対向配置し、各結晶体に温度昇降手段を設けるとともに、各結晶体の対向空間の側方に環状のオゾン化室を設け、それぞれの結晶体を同相または逆相的に周期的に熱励起することを特徴とする請求項13または請求項14に記載のオゾン発生装置。
- [17] 異極像結晶体を円弧面に沿って複数個配置し、前記円弧の中心部にオゾン化室を設けたことを特徴とする請求項13に記載のオゾン発生装置。
- [18] 低気体圧力密封筐体内に異極像結晶体を配置し、この結晶体を所定の時間サイクルをもって繰り返し熱励起することによって、結晶体から連続的に軟X線を発生させ、このX線をオゾン生成用原料ガスに照射してオゾンを生成することを特徴とするオゾン発生方法。
- [19] 密封した低気体圧力筐体内に配置した異極像結晶体を、熱励起しこれによって誘起される強電界によって、この結晶体から発生する荷電粒子及びX線をX線ターゲットに投射し、このターゲットから励起される2次X線をオゾン生成用原料ガスに照射してオゾンを生成することを特徴とするオゾン発生方法。
- [20] 異極像結晶体を複数個対向させて配置し、各結晶体の熱励起サイクルを同相または逆相的に制御することを特徴とする請求項18または請求項19に記載のオゾン発生方法。

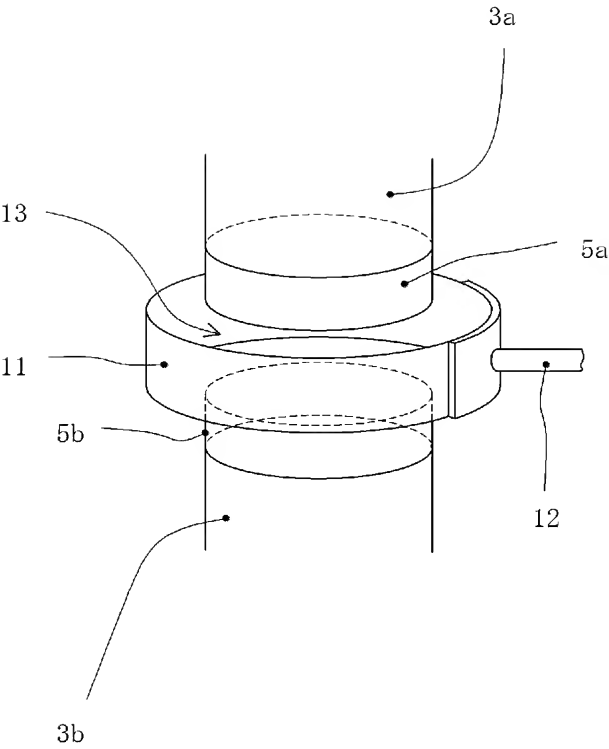
[図1]



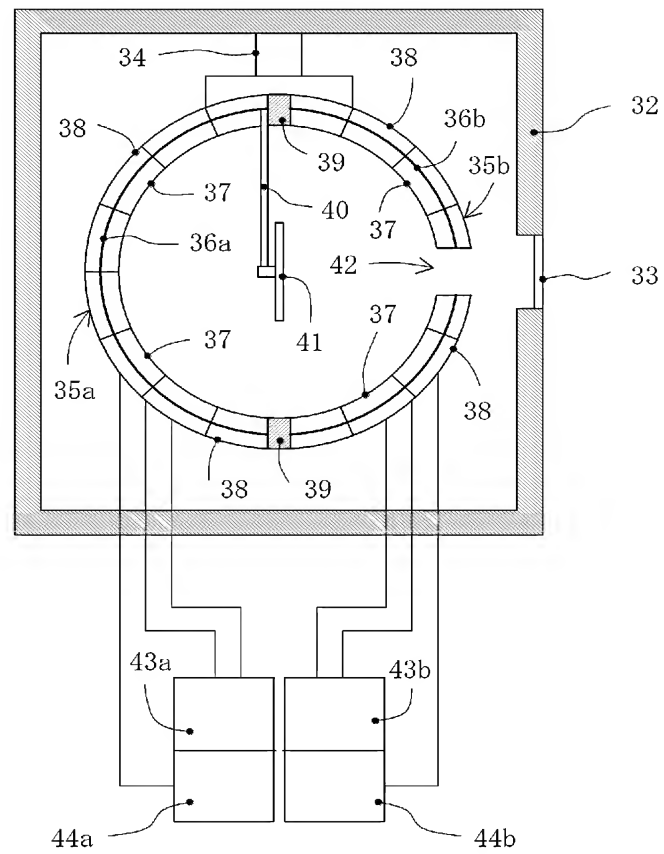
[図2]



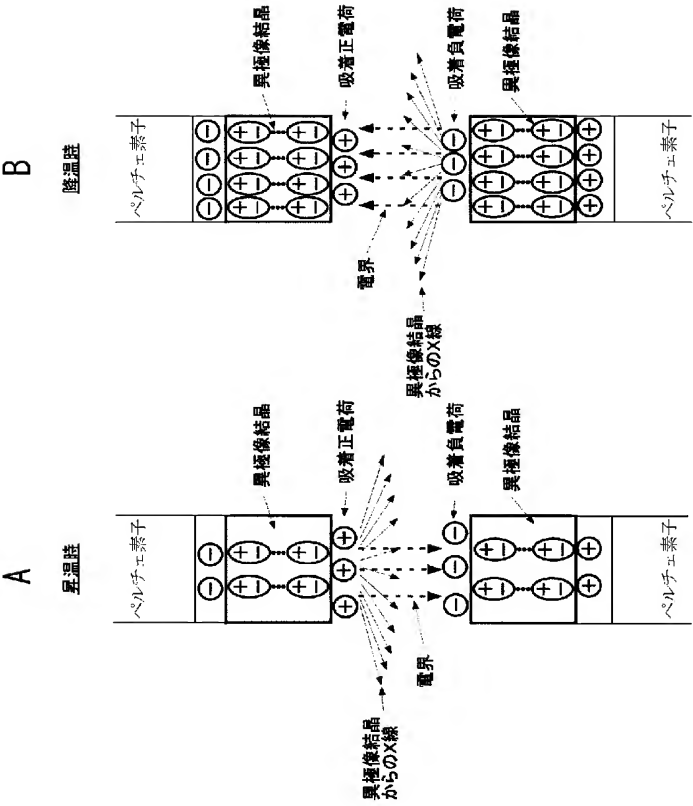
[図3]



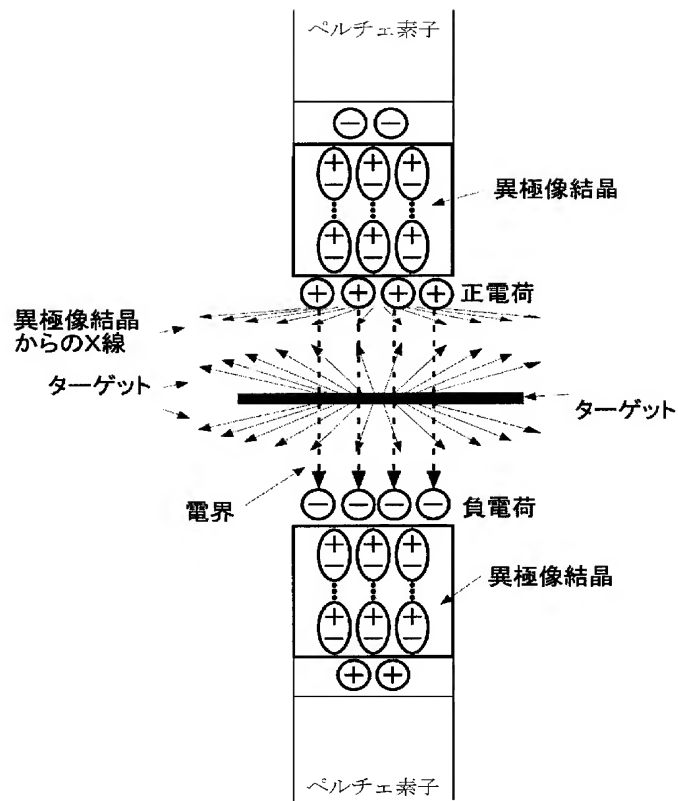
[図5]



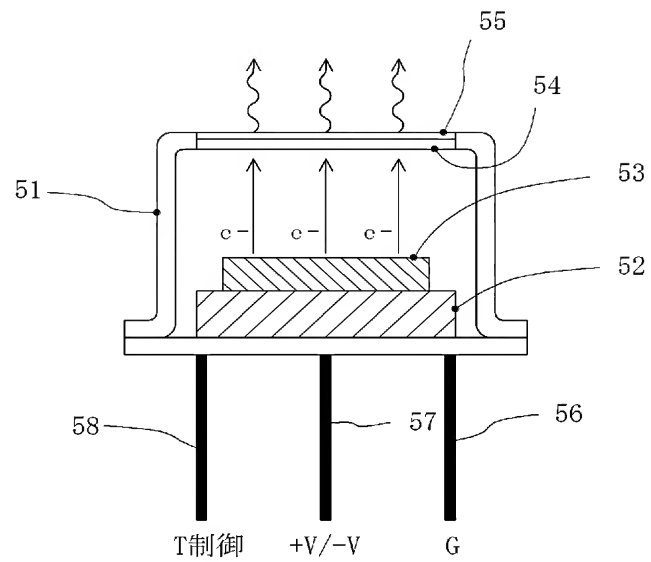
[図6]



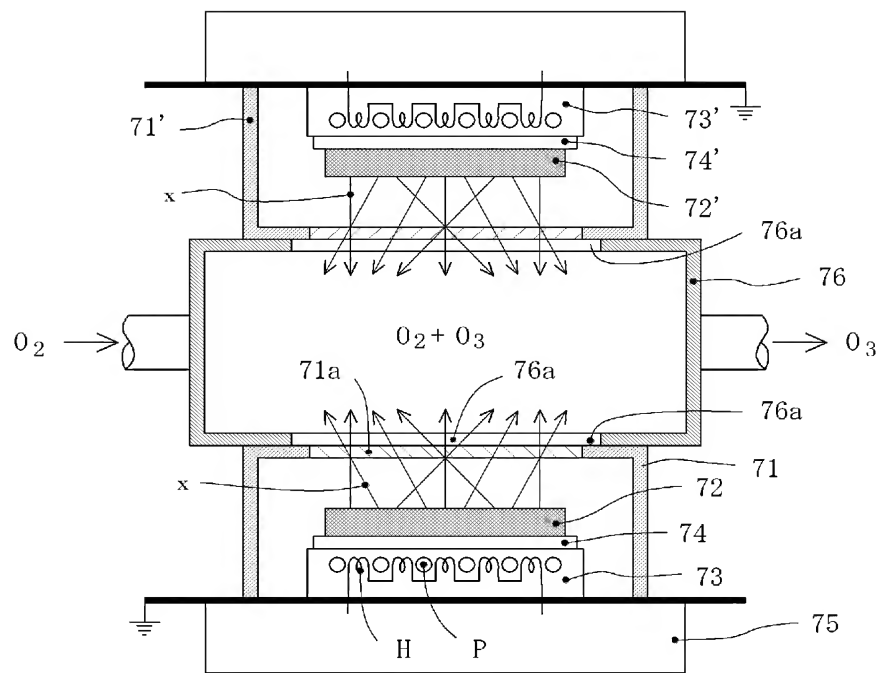
[図7]



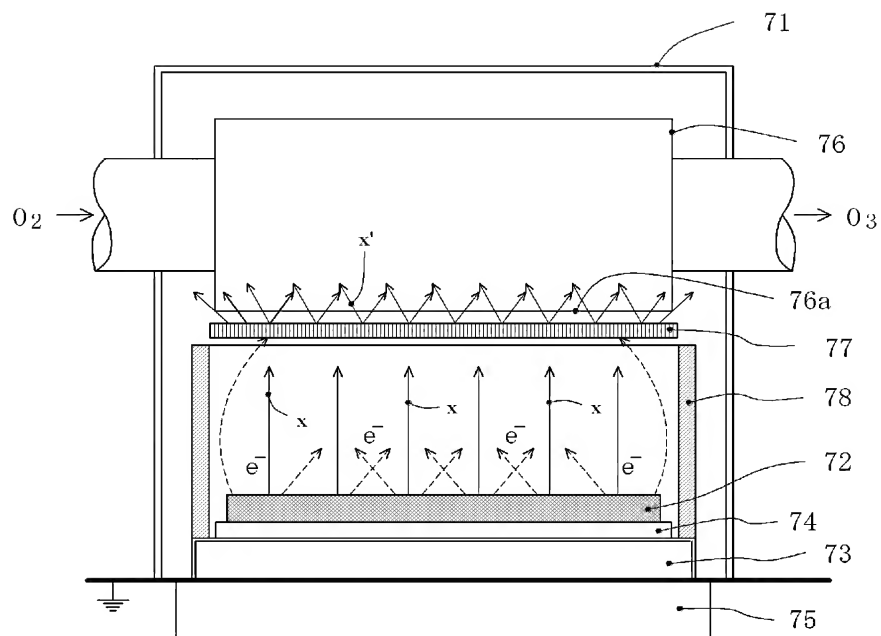
[図8]



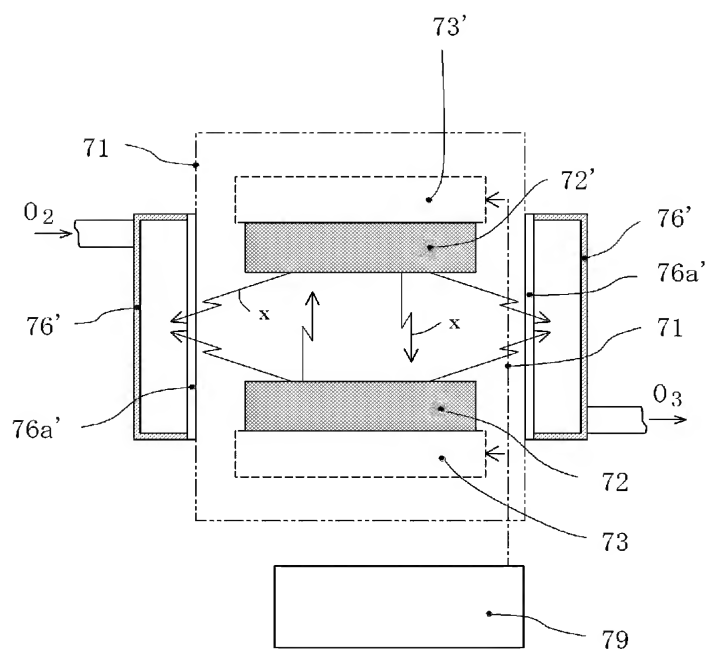
[図9]



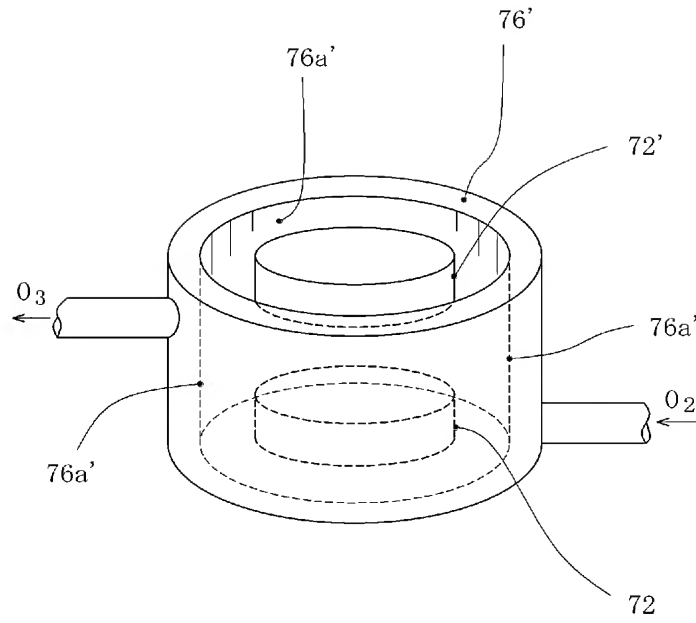
[図10]



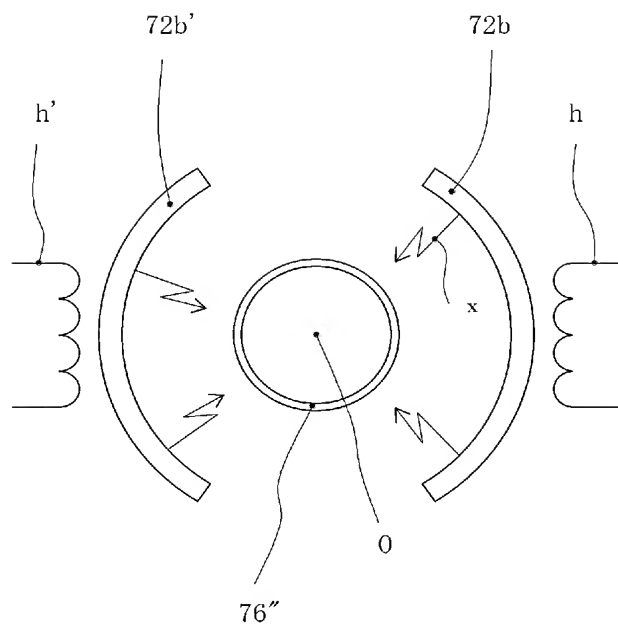
[図11]



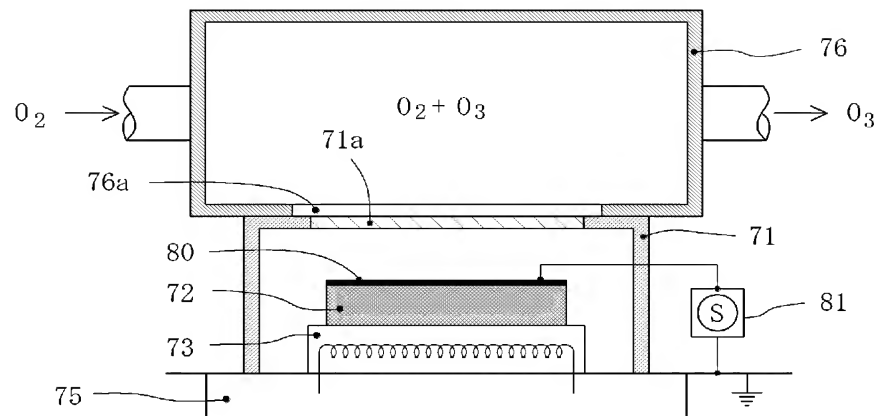
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H05G1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H05G1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Shinji FUKAO, "LiNbO ₃ Kessho no Netsu Reiki ni Tsuite", Dai 48 Kai Jinko Kessho Toronkai Koen Yoshishu, 2003, pages 73, 74	13, 14, 18, 19 1-12, 15-17, 20
Y A	Yoshikazu NAKANISHI, "Kessho Reiki ni yoru X-sengen ni Tsuite", Dai 39 Kai X-sen Bunseki Toronkai Koen Yoshishu, 2003, pages 111, 112	13, 14, 18, 19 1-12, 15-17, 20
Y	JP 54-135692 A (Sen'ichi MASUDA), 22 October, 1979 (22.10.79), (Family: none)	13, 14, 18, 19
Y	JP 8-33886 A (Toshiba Corp.), 06 February, 1996 (06.02.96), (Family: none)	13, 14, 18, 19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 October, 2004 (12.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H 0 5 G 1 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H 0 5 G 1 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

J I C S T ファイル (J O I S)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	深尾真司、LiNbO ₃ 結晶の熱励起について、第48回人工結晶討論会講演要旨集、2003、p. 73, 74	13, 14, 18, 19 1-12, 15-17, 20
Y A	中西義一、結晶励起によるX線源について、第39回X線分析討論会講演要旨集、2003、p. 111, 112	13, 14, 18, 19 1-12, 15-17, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.10.2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小田倉 直人

2W

9163

電話番号 03-3581-1101 内線 3290

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 54-135692 A (増田閃一) 1979. 10. 22 (ファミリーなし)	13, 14, 18, 19
Y	J P 8-33886 A (株式会社東芝) 1996. 02. 06 (ファミリーなし)	13, 14, 18, 19